

**PATENT KOKAI [LAID-OPEN] PUBLICATION NUMBER: KOKAI 2000-277151
(P2000-277151A)**

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

According to a lithium secondary battery that uses positive pole active substance shown with a composition formula of $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M: composed of 1 or more than 2 types of combination of elements selected from Ti, Mn, Co, Al, Mg, and Ga. $0 \leq x < 1$), application method of lithium secondary battery is characterized by the fact that is used at the range of charged capacity that is at the least 30% and at the most 100%.

**PATENT KOKAI [LAID-OPEN] PUBLICATION NUMBER: KOKAI 2000-223157
(P2000-223157A)**

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

According to a lithium secondary battery that is equipped with a positive pole, a negative pole having either substance that is capable of occlusion and discharge of lithium ion in electrochemical manner or lithium metal as active substance, and non-aqueous electrolytic solution, lithium secondary battery is characterized by the fact that said positive pole is shown with a composition formula of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$, $0.20 \leq y \leq 0.39$); and has manganese nickel composite oxide that includes a powder form lithium showing a hexagonal structure.

[CLAIM ITEM 2]

The lithium secondary battery in accordance with claim item 1, wherein said manganese nickel composite oxide that includes lithium is shown particularly with a composition formula of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$, $0.25 \leq y \leq 0.35$).

[CLAIM ITEM 3]

The lithium secondary battery in accordance with the claim item 1, wherein peak half width of X-ray diffraction on the lattice plane (104) sought on the composition of $x=1$ of said manganese nickel composite oxide that includes lithium by using CuKa line as a line source is $0.16 \sim 0.40^\circ$.

[CLAIM ITEM 4]

The lithium secondary battery in accordance with the claim item 1, wherein median diameter of said manganese nickel composite oxide that includes lithium is $6 \sim 30 \mu\text{m}$.

[CLAIM ITEM 5]

The lithium secondary battery in accordance with the claim item 1, wherein said manganese nickel composite oxide that includes lithium is a burnt [sintered] body of mixture of manganese nickel composite hydroxide and lithium compound.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-277151

(P2000-277151A)

(43)公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 10/40
4/02
4/58

識別記号

F I

H 01 M 10/40
4/02
4/58

テ-マ-ト⁸ (参考)
Z 5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-78317

(22)出願日

平成11年3月23日 (1999.3.23)

(71)出願人

000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者

小林 哲郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者

右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人

100095669

弁理士 上野 登

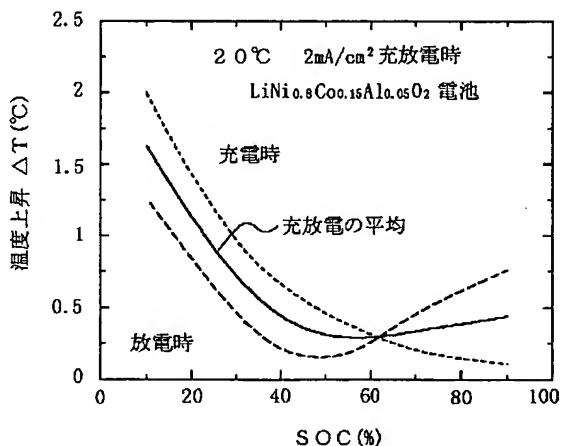
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池の使用方法

(57)【要約】

【課題】 高温度での電池性能に優れるのみならず、通電発熱の抑制により安全性の高いリチウム二次電池の使用方法を提供すること。

【解決手段】 組成式 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M: Ti, Mn, Co, Al, Mg, Ga から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の元素の組合せからなる。 $0 \leq x < 1$) で表される正極活物質を用いたリチウム二次電池において、充電容量の 30% 以上 100% 以下の領域で充放電を繰り返し使用するようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M: Ti, Mn, Co, Al, Mg, Ga から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の元素の組合せからなる。 $0 \leq x < 1$) で表される正極活物質を用いたリチウム二次電池において、充電容量の 30% 以上 100% 以下の領域で使用することを特徴とするリチウム二次電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、更に詳しくは、層状岩塩型結晶構造を持つリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】この種のリチウム二次電池は、高電圧・高エネルギー密度が得られ、小型・軽量化が図れるということで、パソコンや携帯電話等の情報通信機器の関連分野では既に実用化され、また資源問題や環境問題から電気自動車やハイブリッド電気自動車に搭載される電源用に採用することも実用的にかなり進められてきた。

【0003】そのような状況の中で、市販のリチウム二次電池の正極活物質としては、これまでコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) が一般的に用いられてきたが、コスト・資源等の問題から、これに代わる材料としてスピネル型結晶構造を持つリチウム・マンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$) 系材料も採用されている。この $LiMn_2O_4$ 系材料は現在までのところ、資源・コスト等の問題がないばかりか、放電電圧が $LiCoO_2$ 材料と比べても遜色のない約 4 V を維持できることが評価されたものである。

【0004】しかし、一方でこの $LiMn_2O_4$ 系材料は、初期放電容量はほぼ十分であるものの、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が大きく、充放電サイクル特性が劣るという問題がある。これは、充放電の繰り返しに伴う結晶構造中のリチウムイオンのインターライション（挿入）、デインターライション（脱離）挙動によって結晶格子が伸縮し、結晶の体積変化によって格子破壊が生じるためであると考えられている。

【0005】そこで、この充放電の繰り返しによる放電容量の低下を抑制し、充放電サイクル特性を向上させるものとして、例えば、 $LiMn_2O_4$ 正極活物質の Mn サイトにリチウムを置換導入する (Y. Gao and J. K. Dahn, J. Electrochem. Soc., 143, 100 (1996))、或いは、Li サイトに 2 倍以上の原子価の金属を置換導入する (特開平 6-215772 号公報参照)、更には、 $LiMn_2O_4$ 正極活物質の Li サイトと Mn サイトのそれぞれに置換元素を導入する (特開平 10-199532 号公報)、等の技術も既に提案されている。

【0006】更に、 $LiCoO_2$ と同様の層状岩塩型結晶構造を持つリチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$)

系材料も有望視されており、未だ市販での使用実績はないが、例えば、米国特許第 4, 302, 518 号、或いは $LiNiO_2$ の Ni の一部を他の元素（例えば、Co 等）で置換した材料として、特開平 9-259928 号公報、特開昭 63-299056 号公報等にそのような技術内容が開示されている。

【0007】一方、これらのリチウム二次電池の使用方法としては、これまで満充電から満放電まで充放電容量の広範囲で使い切ることが基本的な使い方であり、如何に 1 回の充電で長い時間使用できるかが問題とされてきた。また、リチウム二次電池の使用方法に関する特許としては、例えば、特開平 9-163618 号公報に、満充電したい時には低い電流領域で定電圧充電を行い、電池温度が高い場合には、電流値（電力値）を小さくして定電圧充電しないというよう充電条件を変えて電池の劣化を防止するというものが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の $LiMn_2O_4$ 系の正極活物質は、やはりサイクル寿命特性や保存特性が悪く、特に高温度の使用環境下における寿命や保存特性に難がある。そのために、この $LiMn_2O_4$ 系正極活物質は、携帯電話等の比較的の使用環境温度の低い（40°C 程度以下）用途には用いられているが、例えば電気自動車用電池のような、温度が 60°C 以上にまで上昇する用途には適さないという問題が残されていた。

【0009】一方、 $LiNiO_2$ 系の正極活物質は、過去にはサイクル寿命特性が悪いという欠点を抱えていたが、置換体等の検討によりサイクル特性も向上し、高温（60°C）特性も満足できるレベルになってきたとされている。

【0010】本発明者らは、このような事情に鑑み、種々検討を重ねた結果、 $LiNiO_2$ 系の正極活物質を用いることにより高温度での使用環境においてもサイクル特性や保存特性に優れ、かつその電池の使用条件を制御することにより通電発熱による電池温度の上昇が抑制され、電池の劣化が防止されるものではないか、そして例えば、電気自動車用電池パック等においては、電池温度の制御（例えば、空冷、水冷等）が必要とされているが、電池温度の上昇が技術的に解決されれば、その負荷の軽減が図れるのではないかとの考えに至ったのである。

【0011】本発明の解決しようとする課題は、この $LiNiO_2$ 系活物質（置換体を含む）を用いることにより、安価で、サイクル寿命に優れた大型電池を提供し、更に、通電による電池の発熱を抑えるような使用方法を提案する。これにより、従来必要とされていた大型電池パックの温度制御（例えば、空冷、水冷）の負荷を軽減し、更に、電池が高温になることを回避することにより電池の寿命を延ばし、かつ、高い安全性を確保しようと

するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには本発明に係るリチウム二次電池の使用方法は、組成式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M: Ti, Mn, Co, Al, Mg, Ga から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の元素の組合せからなる。 $0 \leq x < 1$) で表される正極活物質を用いたリチウム二次電池において、充電容量の 30% 以上 100% 以下の領域で使用することを要旨とするものである。

【0013】この場合に、リチウム二次電池の正極活物質に組成式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M は、Ti, Mn, Co, Al, Mg, Ga から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の元素の組合せからなる。 $0 \leq x < 1$) で表される層状岩塩型結晶構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いることによりスピネル型結晶構造の LiMn_2O_4 の欠点である高温使用環境での劣化の問題が解消される。

【0014】そして、そのときに充電容量の 30% 以上の領域で充放電を繰り返し使用することにより電池使用中の通電による発熱が抑制され、電池反応の急激な進行による過出力状態が回避される。また、温度上昇による電池の破裂や引火等の恐れも回避されることになる。

【0015】この場合、負極活物質には、リチウムイオンを吸収、放出することができるリチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料等を用いることができる。そして、負極活物質として用いることのできる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック、気相成長炭素、炭素繊維、有機高分子系化合物を炭素化した材料、又はこれらを熱処理、混合した材料等を挙げることができる。

【0016】また、正極と負極との間に狭装されるセパレータは、正極と負極とを分離し、非水系の電解液を保持してリチウムイオンを通過させる機能を有するものである。このセパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質フィルム、不織布又は織布等を用いることができる。

【0017】更に、非水系電解液には、上記正極活物質及び負極活物質に対して安定であり、かつリチウムイオンがこの正極活物質及び負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る非水物質であれば、いずれも使用することができます。通常は、電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解させて用いる。電解質に使用できる塩は、具体的には、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、 LiSO_3CF_2 等が挙げられる。これらのうちで特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 が好適である。

【0018】この電解質を溶解する溶媒は任意に選択で

きるが、比較的高誘電率の有機溶媒が好適なものとして用いられる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のグライム類、 γ -ブチルラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の 1 種又は 2 種以上の溶媒が挙げられる。これらのうちで特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の非環状カーボネート類から選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合溶媒が好適なものとして用いられる。

【0019】また、上記非水電解液に代えて固体電解質として、上記非水電解液を例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのイソシアネート架橋体、フェニレンオキシド、フェニレンスルフィド系ポリマー等の重合体に含浸させた有機固体電解質、 Li_3N 、 LiBCl_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_3BO_3 等のリチウムガラスの無機固体電解質を使用することもできる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。図 1 に円筒形リチウム二次電池の概略構成を示す。このリチウム二次電池 10 は、電池缶 12 内に正極シートと負極シートとをセパレータを介して渦巻状に巻回して構成される電極発電体 14 を装着し、電池缶 12 内には非水系の有機電解液 15 が充填されている。そして、正極シートから引き出された正極集電リード 16 は、電池缶 12 に被着されるキャップに接続され、また負極シートから引き出された負極集電リード 18 は、電池缶 12 に接続されるようになっている。電池缶 12 の内底面にはインシュレータ (絶縁板 20) が装着される。そして、この図 1 に示したリチウム二次電池は実験装置として示したもので、この電池の充放電を繰り返した時の電極発電体 14 の発熱温度を検知するための熱電対 22 が装着されている。

【0021】次に、この電池の作製方法について説明する。初めに、正極活物質には、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される層状岩塩型ニッケル酸リチウム系の複合酸化物を用いた。そして、正極の作製には、この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極活物質粉末と炭素系導電助材を乾式にてミキサー混合し、これに 12% ポリフッ化ビニリデン (PVDF) / n-メチル-2-ピロリドン溶液を加え、更に n-メチル-2-ピロリドン液を加えて粘度を調整しながら混練した。こうして得られたペーストを塗工機にて、厚さ 20 μm のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させ、n-メチル-2-ピロリドン溶媒分を除

去した。そして、得られた正極シートをローラプレス機によりプレスした。正極シートの塗工部は、片面 243 cm^2 の面積とした。また、正極組成は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ：導電助材：PVDF バインダ = 85 : 5 : 5 の重量比とした。

【0022】次に、負極活物質には、人造黒鉛粉末を用い、この人造黒鉛粉末に 12% PVDF / n-メチル-2-ピロリドン溶液を加え、更に n-メチル-2-ピロリドン液を加えて粘度を調整しながら混練した。こうして得られたペーストを塗工機にて、厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥させ、n-メチル-2-ピロリドン溶媒分を除去した。そして、得られた負極シートをローラプレス機によりプレスした。負極シートの塗工部は、片面 280 cm^2 の面積とした。また、負極組成は、人造黒鉛：PVDF バインダ = 95 : 5 の重量比とした。

【0023】そして、上記正極シートと負極シートはともに、上記塗工部以外に未塗工部を設け、その未塗工部に集電リードを溶接し、これら正極シートと負極シートを厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータと共に巻回し、スパイラル状の巻き電極を作製した。この巻き電極の大きさは、約 $13 \text{ mm} \phi \times 58 \text{ mm}$ である。これを $18 \text{ mm} \phi \times 65 \text{ mm}$ の電池缶に挿入し、非水電解液を注入した。電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを 1 : 1 の体積比で混合した溶液中に 1 モルの 6 フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解したものを用いた。また、巻き電極の巻き芯部分の高さ方向ほぼ中心位置に熱電対を固定した。図 1 は、この状態を示しており、この電池を更に乾燥アルゴンガスを封入したセパラブルフラスコに入れて評価電池とした。

【0024】一方、比較用の電池として、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ を用いたものも製作した。この比較用電池については、正極組成を $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ ：導電助材：PVDF バインダ = 90 : 7 : 9 の重量比とした以外は、負極、電解液等の電池構成を全て同じ条件で作製した。

【0025】次に、評価方法を述べる。評価温度は 20°C とした。電流値は、以下、全て、正極の面積 (486 cm^2) 当たりの電流密度で表す。まず、電流値 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ とし、上限電圧を 4.1 V として定電流定電圧方式で充電を行った。総充電時間は 4 時間とした。この状態を充電容量 SOC (state of charge) 100% と

する。その後、10 分間休止を行い、次に、電流値を $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ とし、下限電圧を 3.0 V として、定電流方式で放電を行った。この状態を SOC (state of charge) 0% とする。この放電における正極-負極の端子間電圧変化と、電極発電体の温度上昇値を図 2 に示す。

【0026】また、電流値を $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ とし、 3.0 V まで定電流方式で放電を行った状態で、1 時間休止させ、次に、電流値を $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ とし、上限電圧を 4.1 V として、定電流方式で充電を行った。この充電における正極-負極の端子間電圧変化と、電極発電体の温度上昇値を図 3 に示す。

【0027】また、比較電池については、上限電圧を 4.2 V とする以外は、全て同じ条件で、上記の充電、放電を行い、端子間電圧変化と温度上昇値を測定した。その結果を図 2 及び図 3 に併せて示す。尚、比較電池の場合、電流値 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、上限電圧 4.2 V の定電流方式充電では、SOC 100% までは充電できず、SOC 66% までしか充電できなかった。

【0028】図 2 では、横軸に充電容量 SOC (%) を採り、縦軸に正極-負極の端子間電圧 (V) と電極発電体の温度上昇値 ΔT ($^\circ\text{C}$) とを採っている。そして、この図 2 に示したように、電池の放電時には、評価温度 20°C 、電流密度 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (総電流 972 mA) の通電状態において、正極-負極の端子間電圧は、本発明電池 (正極活物質: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) と比較電池 (正極活物質: $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$) とでは、殆ど差異がない状態の放電曲線となっているが、電池の温度上昇値を比べた場合、SOC 60% 以下の領域で比較電池の方が本発明よりも温度上昇が大きくなっている。特に SOC 40% 以下の領域でその温度上昇の差が顕著に現れている。

【0029】また、図 3 に示した充電時では、評価温度 20°C 、電流密度 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (総電流 972 mA) の通電状態において、電池の温度上昇値を比べた場合、本発明電池の方が比較電池よりも若干温度上昇値が高い傾向にあるが、殆ど平行線を保った状態で推移していることが判る。

【0030】次の表 1 は、上記図 2 及び図 3 に示した充放電時の温度上昇値を 20% 毎の各 SOC 領域毎に示したものである。

【0031】

【表 1】

正極活物質	実施例			比較例		
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$			$\text{LiMn}_{1.0}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$		
SOC領域	充電時	放電時	充電と放電の平均	充電時	放電時	充電と放電の平均
0~20%	2.0°C	1.25°C	1.6°C	0.45°C	1.7°C	1.1°C
20~40%	0.95°C	0.45°C	0.7°C	0.85°C	1.0°C	0.9°C
40~60%	0.45°C	0.15°C	0.3°C	0.7°C	0.8°C	0.75°C
60~80%	0.2°C	0.45°C	0.3°C	-	0.7°C	-
80~100%	0.1°C	0.75°C	0.4°C	0.85°C	0.9°C	-

【0032】また、表をグラフで示したのが図4及び図5である。図4は本発明電池（正極活物質： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）の場合であり、図5は比較電池（正極活物質： $\text{LiMn}_{1.0}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ ）の場合である。この図4と図5の比較において判るように、比較電池においては、充電時と放電時の平均の温度上昇値を見ると、SOCの全領域においてほぼ一定している（図5）のに対し、実施例の本発明電池では、特にSOC 30%以下の領域において、充電時、放電時とも温度上昇が大きかった。これは、 LiNiO_2 系正極活物質を用いた電池の特徴といえるものである。したがって、 LiNiO_2 系正極活物質を用いるリチウム二次電池においては、このSOC 30%以下の領域での充放電を行わなければ、電池の大きな温度上昇を抑えることができるようになる。

【0033】次に、別の評価方法について述べる。まず、上述の本発明電池を用い、評価温度を60°Cとし、電流密度を6mA/cm²として、各SOC領域においてSOC 20%分に相当する定容量の連続充放電を行った。充電休止、放電休止は全く行わず、連続的に充放電サイクルを行い、電池の温度上昇を調べた。その結果を図6に示す。

【0034】SOC領域0~20%で連続充放電を行うと、著しく温度が上昇した。また、SOC領域20~40%での温度上昇も大きい。しかし、SOC領域40%以上での連続充放電の場合では、温度上昇がある程度抑えられることが判る。

【0035】このことから、 LiNiO_2 系正極活物質を用いた電池でSOC領域約30%以下を用いないようすれば、電気自動車等の電池パックを構成した場合に、温度制御（冷却）の負担を小さくする効果があることが判る。また、温度が大きく上昇しないことで、電池寿命が延び、かつ、急激な温度上昇がないことから、電池の暴走、破裂等の危険度が少なく、安全性が確保できる。

【0036】以上、実施例について説明したが、本発明のように電池の使用領域を制限した場合には、電池のエネルギー密度が低下する。この場合、携帯電話、ノート型パソコンの用途では、1回の充電で使える時間が短く

なるに、電池のみを出力源とする電気自動車の場合には、走行距離が短くなるという欠点が生じる。しかし、電池と内燃エンジンを併用するハイブリッド型電気自動車の場合には、電池を満充電、満放電することなく、ある限られた領域でしか使われない。また、充電と放電を短い時間間隔で数多く行う。そのため、本発明で提案する発熱を抑えるための使用範囲制限の使用方法は、特に、ハイブリッド型電気自動車用の電池に有効であり、温度制御負荷の軽減、電池の高寿命化、高安全性の確保に効果がある。

【0037】本発明は、上記した実施例に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では正極活物質に組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ のものを用いたが、勿論これにとらわれるものではなく、 LiNiO_2 或いはNiを一部他の元素Ti、Mn、Co、Al、Mg、Gaで置換した組成物にも適用されることは本発明の趣旨より明らかである。

【0038】また、上記実施例では円筒形のリチウム二次電池の例で説明したが、それ以外の箱型、ボタン型、ペーパー型、カード型等各種の形態のものに適用できるものである。

【0039】

【発明の効果】本発明に係るリチウムイオン二次電池の使用方法によれば、 LiNiO_2 系の正極活物質を用いることにより、電池性能、特に高温度での電池性能において優れるのみならず、この電池を通電による発熱の大きい充電容量の30%以下の領域では使用しないように制御することにより電池の通電による発熱を少なくすることができる。したがって、電池温度の上昇により電池反応が急激に進行し過出力状態になるというようなことはなく、電池反応の暴走や電池の破裂、引火等を引き起こす危険も回避される。

【0040】そのために例えば、電気自動車用電池パック等において必要とされていた電池温度の制御（空冷、水冷）の負荷が軽減され、また電池が高温度にならないことにより電池の寿命も延び、かつ高い安全性を確保できる等の効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される一実施形態としてのリチウム二次電池の概略構成図である。

【図2】図1に示したリチウム二次電池の充放電試験において放電時の充電容量(SOC)の使用領域と正極-負極端子間電圧及び電池温度上昇値との関係(評価温度20℃)を示した図である。

【図3】同じく充電時の関係を示した図である。

【図4】本発明電池(正極活物質: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)の充放電時における各SOC領域での温度上昇値をグラフに示した図である。

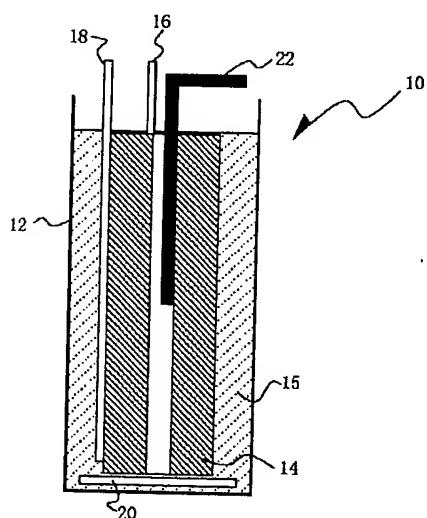
【図5】比較例電池(正極活物質: $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$)の充放電時における各SOC領域での温度上昇値をグラフに示した図である。

【図6】図1に示したリチウム二次電池の充放電試験において評価温度60℃での連続充放電条件下における充電容量(SOC)の使用領域と温度上昇値との関係を示した図である。

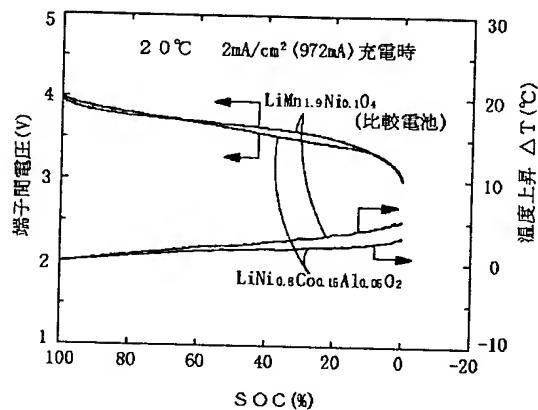
【符号の説明】

- 10 リチウム二次電池
- 12 電池缶
- 14 電極発電体
- 15 電解液
- 16 正極集電リード
- 18 負極集電リード
- 20 インシュレータ
- 22 熱電対

【図1】

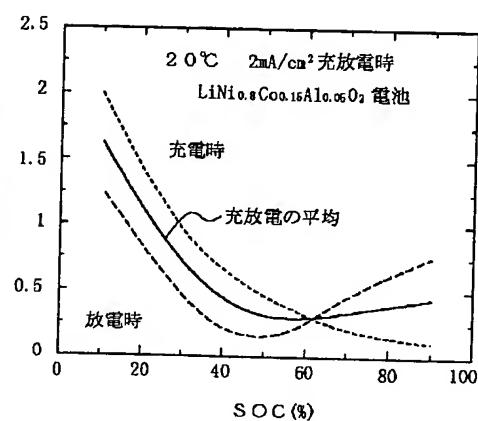
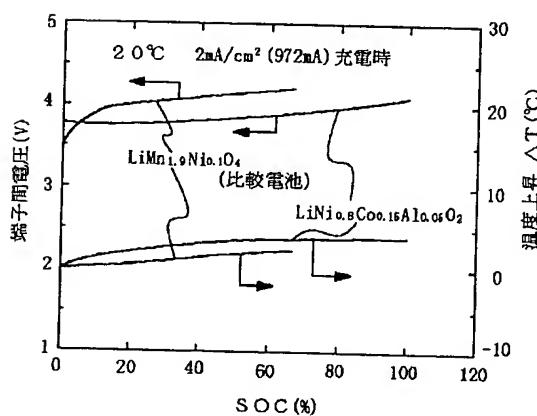


【図2】

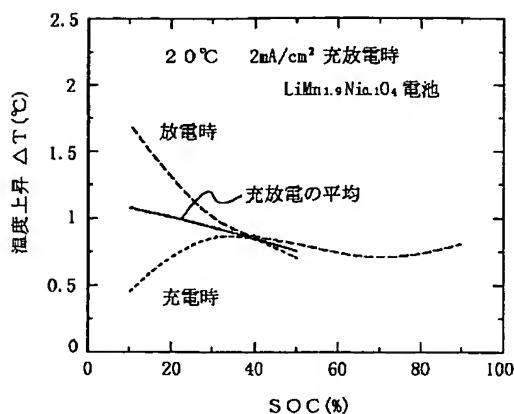


【図4】

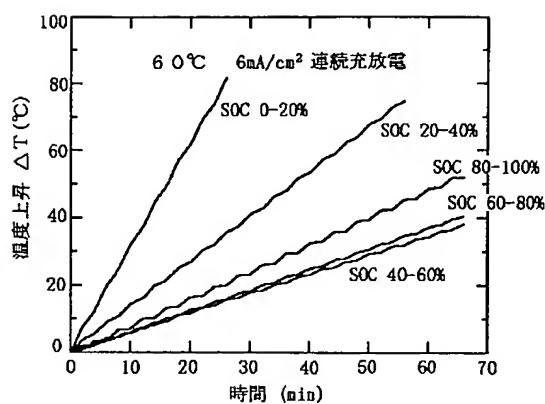
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 奥田 匠昭
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 本間 隆彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 則竹 達夫
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 竹内 要二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 中野 秀之
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐々木 嶽
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 向 和彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB05 BD00 BD03
5H014 AA02 EE10 HH01
5H029 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL08
AL12 AM03 AM05 AM07 AM14
AM16 BJ02 HJ02 HJ19

THIS PAGE BLANK (USPTO)